

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/072665 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 63/82 [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07723
- (22) 国際出願日: 2001 年 9 月 6 日 (06.09.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-67370 2001 年 3 月 9 日 (09.03.2001) JP  
特願2001-67369 2001 年 3 月 9 日 (09.03.2001) JP
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚本健一 (TUKAMOTO, Ken-ichi) [JP/JP]. 中嶋孝宏 (NAKAJIMA, Takahiro) [JP/JP]. 形舞祥一 (GYOBU, Shoichi)
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER AND PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER

(54) 発明の名称: ポリエステルならびにポリエステルの製造方法

(57) Abstract: A polyester produced with a catalyst comprising as the main component(s) one or more ingredients which are neither antimony compounds nor germanium compounds. It is excellent in thermal stability, color tone, and hydrolytic resistance. The polyester may be one which is produced with a catalyst comprising an aluminum compound and a cobalt compound and contains an aluminum compound and a cobalt compound in specific amounts.

(57) 要約:

アンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外の成分を触媒の主成分として用いて製造されたポリエステルで、熱安定性や色調、さらには耐加水分解性に優れたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供する。アルミニウム化合物とコバルト化合物を触媒として用いて製造されたポリエステルであって、アルミニウム化合物とコバルト化合物を特定量含有するポリエステルとする。

WO 02/072665 A1

12/9/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014929776

WPI Acc No: 2002-750485/200281

XRAM Acc No: C02-212664

**Polyester for fibers, films, sheets, bottles, coating materials and adhesives contains specific amount of aluminum and cobalt, and optionally organophosphorous compound and, or alkali metal and, or alkaline earth metal**

Patent Assignee: TOYOBO KK (TOYM ); TOYO BOSEKI KK (TOYM )

Inventor: GYOBU S; NAKAJIMA T; TUKAMOTO K

Number of Countries: 097 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

WO 200272665 A1 20020919 WO 2001JP7723 A 20010906 200281 B

JP 2002332334 A 20021122 JP 2001285695 A 20010919 200307

JP 2002332333 A 20021122 JP 2001285694 A 20010919 200307

Priority Applications (No Type Date): JP 200167370 A 20010309; JP  
200167369 A 20010309

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200272665 A1 J 29 C08G-063/82

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ  
CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID  
IL IN IS KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ  
NO NZ PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN  
YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM  
GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

JP 2002332334 A 10 C08G-063/84

JP 2002332333 A 11 C08G-063/82

Abstract (Basic): WO 200272665A1

NOVELTY - A polyester contains: (a) aluminum and/or its compound;  
and (b) cobalt and/or its compound, in amounts shown by (I) and (II),  
or (III) and (IV), or (V) and (VI).

DETAILED DESCRIPTION - A polyester contains: (a) aluminum and/or  
its compound; and (b) cobalt and/or its compound, in amounts (in  
terms of Al and Co atoms) shown by formulae (I) and (II), or formulae  
(III) and (IV), or formulae (V) and (VI). An INDEPENDENT CLAIM is  
also included for production of the polyester, comprising using a  
polymerization catalyst which targets the claimed substances and  
amounts.

0.01 (ppm) at most Al + Co at most (50 ppm) (I)

Co less than (10 ppm) (II)

Al less than 400 (ppm) (III)

Co / (Al + Co) at most 0.05 (IV)

Co at most 4 (ppm) (V)

0.5 at most Al / Co at most 45 (VI)

USE - For fibers for clothing and industrial materials, moldings  
such as films, sheets, bottles and engineering plastics, coating  
materials and adhesives.

ADVANTAGE - The polyester has excellent thermal stability, color tone and hydrolytic resistance.

pp; 29 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Polyester: The polyester contains at least one from compounds  $\text{Ph-P(=O)(OR1)(OR2)}$  and  $\text{Me-P(=O)(OR3)(OR4)}$ , where R1-R4=H, 1-50C alkyl or aryl. The polyester contains at least one metal and/or metal compound from alkali metals, alkaline earth metals and their compounds. The polyester contains antimony, titanium and germanium in amounts shown by formulae (VII)-(X).

Sb at most 50 (ppm) (VII) Ti at most 10 (ppm) (VIII)

Ge at most 20 (ppm) (IX) Sb + Ti + Ge at most 50 (ppm) (X)

Title Terms: POLYESTER; FIBRE; FILM; SHEET; BOTTLE; COATING; MATERIAL; ADHESIVE; CONTAIN; SPECIFIC; AMOUNT; ALUMINIUM; COBALT; OPTION; COMPOUND; ALKALI; METAL; ALKALINE; EARTH; METAL

Derwent Class: A23; A92; G02; G03

International Patent Class (Main): C08G-063/82; C08G-063/84

International Patent Class (Additional): C08G-063/86; C08G-063/87

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01D3; A12-P06A; G02-A02E; G02-A05; G03-B02E3 ; G03-B04

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26; G1467 G1456 G1445 G4024 D01 D63 F41 F90 E00 D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D90 F28 F26 E21; P0839-R F41 D01 D63; L9999 L2528 L2506; L9999 L2664 L2506; L9999 L2186-R; H0033 H0011; S9999 S1627 S1605; S9999 S1285-R; S9999 S1581

\*002\* 018; ND01; ND07; Q9999 Q8435 Q8399 Q8366; Q9999 Q6644-R; Q9999 Q7170 Q7158 Q7114; N9999 N6360 N6337; N9999 N6439; N9999 N5890 N5889; N9999 N6177-R; N9999 N6633 N6611; N9999 N6735-R N6655; N9999 N6860 N6655; N9999 N6780-R N6655; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B4262 B4240; B9999 B4682 B4568; B9999 B4706-R B4568; K9438; K9416

\*003\* 018; R04048 G2697 D01 D11 D10 D50 D61 D84 F36 F35 Co 8B Tr; C999 C102 C000; C999 C306

\*004\* 018; R00862 D01 D02 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D87; A999 A475

## 明細書

## ポリエステルならびにポリエステルの製造方法

## 5      〔技術分野〕

本発明はポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外の成分を触媒の主成分として用いて製造されたポリエステルで熱安定性や色調、さらには耐加水分解性に優れるポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものである。

## 〔背景技術〕

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PET と略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

PET は、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PET に黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。このような経緯で、アンチモンを含まないか極少量のみ含むポリエステルが望まれている。

重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつ PET の黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第 2666502 号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET 中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平 9-291141 号においては、

重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

- 5     三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒の検討も行われている。特に、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、これを用いて製造された PET は著しく着色すること、ならびに熱分解を容易に起こすという問題がある。

- 10    このような、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭 55-116722 号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平 8-73581 号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの提案では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの PET の着色は低減されるものの、一方 PET の熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

- 20    三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒でかつ、テトラアルコキシチタネートを用いたときのような問題点を克服する重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物が実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。

- 25    アルミニウム化合物は一般に触媒活性が劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重縮合触媒として高い触媒活性を有することが知られているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言えなかった。さらに、従来アルミニウム化合物を触媒として用い重合したポリエステルは、熱安定性に劣るという問題や、アルミニウム化合物由来の異物や着色といった問題点を十分に回避できなかった。

このような課題に対して、例えばUSP 5,512,340、特開平10-324741では、水酸化塩化アルミニウム、塩化アルミニウムあるいはアルミニウムアセチルアセトナート等のアルミニウム化合物をコバルト化合物と併用すると触媒活性が優れると共にアルミニウム化合物由来の着色が改善されることが提案されている。しかしながら、該公報に記載のアルミニウム化合物とコバルト化合物を触媒に用いて重合したポリエステルは熱安定性や色調および耐加水分解性に劣るものであり、該ポリエステルは黒ずんでおり成形品の外観も劣るものであった。

10      【発明の開示】

本発明は、アンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外の成分を触媒の主成分として用いて製造されたポリエステルで、上記の熱安定性や色調、さらには耐加水分解性に関する問題を解決したポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。

15      本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム化合物とコバルト化合物を触媒として用いてポリエステルを製造する際に、アルミニウム化合物とコバルト化合物の量を特定範囲内で使用することで熱安定性や色調、さらには耐加水分解性に優れるポリエステルを得ることができる事を見出した。

20      すなわち、本発明は上記課題であるポリエステルの熱安定性の解決法として、アルミニウム化合物とコバルト化合物を触媒として用いて製造されたポリエステルであって、ポリエステル中のアルミニウム化合物とコバルト化合物の量が下記式(1)、(2)を満足する量を含むポリエステルを提供する。

$$0.01 \text{ (ppm)} \leq \text{Al} + \text{Co} \leq (50 \text{ ppm}) \quad (1)$$

25       $\text{Co} < (10 \text{ ppm}) \quad (2)$

(式(1)、(2)中、AlおよびCoはそれぞれポリエステル中に含まれるアルミニウム原子とコバルト原子の含有量(ppm)を示している。)

また本発明は、上記課題であるポリエステルの熱安定性と色調の両方を解決す

る方法として、アルミニウム化合物とコバルト化合物を触媒として用いて製造されたポリエステルであって、ポリエステル中のアルミニウム化合物とコバルト化合物の量が下記式(3)、(4)を満足する量を含むポリエステルを提供する。

$$Al < 400 \text{ (ppm)} \quad (3)$$

$$5 \quad Co / (Al + Co) \leq 0.05 \quad (4)$$

(式(3)、(4)中、AlおよびCoはそれぞれポリエステル中に含まれるアルミニウム原子とコバルト原子の含有量(ppm)を示している。)

また、本発明は上記課題であるポリエステルの熱安定性、色調および耐加水分解性を解決する方法として、アルミニウム化合物とコバルト化合物を触媒として用いて製造されたポリエステルであって、ポリエステル中のアルミニウム化合物とコバルト化合物の量が下記式(5)、(6)を満足する量を含むポリエステルを提供する。

$$Co \leq 4 \text{ (ppm)} \quad (5)$$

$$0.5 \leq Al / Co \leq 45 \quad (6)$$

15 (式(5)、(6)中、AlおよびCoはそれぞれポリエステル中に含まれるアルミニウム原子とコバルト原子の含有量(ppm)を示している。)

本発明はまた、アルミニウム化合物とコバルト化合物を、それらのポリエステル中における含有量が上記の範囲となるように、触媒として用いてポリエステルの製造する方法も提供する。

20 また、本発明はアルミニウム化合物とコバルト化合物が上記のような特定の範囲内であっても、触媒活性を高活性に維持するための触媒系も提供する。

#### [発明の実施するための最良の形態]

本発明において使用できるアルミニウム化合物としては特に限定はされないが、  
25 例えば、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蓚酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸ア

- ルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウム *n*-プロポキシド、アルミニウム *iso*-プロポキシド、アルミニウム *n*-ブトキシド、アルミニウム *tert*-ブトキシドなどアルミニウムアルコキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ *iso*-プロポキシドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウム、金属アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。
- 15      コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。その中でも特に酢酸コバルト四水塩が好ましい。

- 20      本発明のポリエステルは、熱安定性の課題を解決する為にポリエステル中のアルミニウム原子とコバルト原子の合計が0.01 ppm以上、50 ppm以下かつ、コバルト原子は10 ppm未満となることが必要である。より好ましくはアルミニウム原子とコバルト原子の合計が0.1 ppm以上、40 ppm以下かつ、コバルト原子は8 ppm以下、さらに好ましくはアルミニウム原子とコバルト原子の合計が1 ppm以上、25 ppm以下かつ、コバルト原子は5 ppm以下である。
- 25      ある。

アルミニウム原子とコバルト原子の合計が50 ppmより多いか、もしくはコバルト原子が10 ppm以上だと得られるポリエステルは、熱的に不安定になる。また、アルミニウム原子とコバルト原子の合計量が0.01 ppmより少ないと



十分な触媒活性を得ることが出来ない。

また一方で、別の本発明のポリエステルは、課題であるポリエステルの熱安定性および色調の両方を解決する為に、ポリエステル中のアルミニウム含有量がアルミニウム原子として400ppm未満かつ、上記式(4)の左辺の値が0.05以下であることを特徴とする。好ましくはアルミニウム原子として200ppm未満かつ、上記式(4)の左辺の値が0.005~0.04、より好ましくはアルミニウム原子として100ppm未満かつ、上記式(4)の左辺の値が0.01~0.03である。

アルミニウム含有量が400ppm以上になると得られるポリマーは熱安定性が低下し、さらに異物が発生するという問題が起こる。例えばこれが紡糸時に糸切れや背圧上昇といった生産性低下の原因となる。また上記式(4)の左辺の値が0.05を越えると得られるポリマーは熱安定性が低下し、さらにポリマーの色調も黒ずみ外観に劣るという問題が発生する。そして上記式(4)の左辺の値が0.005より小さいとポリマーの色調が黄色くなり、実用上好ましくない。

別の本発明のポリエステルでは、課題であるポリエステルの熱安定性、色調および耐加水分解性を解決する為に、本発明のポリエステル中のコバルト含有量は、コバルト原子として4ppm以下であることが必要でかつ、アルミニウム原子とコバルト原子の含有比が0.5~45であることが必要である。好ましくはコバルト原子として3ppm以下かつ、アルミニウム原子とコバルト原子の含有比が2.0~25、より好ましくはコバルト原子として2ppm以下かつ、アルミニウム原子とコバルト原子の含有比が3.0~15である。コバルト原子の添加量が4ppmより多いと、得られるポリエステルは熱安定性および耐加水分解性が低下する。そして、アルミニウム原子とコバルト原子の含有比が0.5より小さいとポリマーの色調が黒ずむ問題が発生する。また、アルミニウム原子とコバルト原子の含有比が45より大きいとポリマーの色調が黄色くなる問題が発生する。

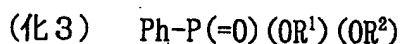
さらに、ポリエステル中のアルミニウム含有量は、アルミニウム原子として120ppm以下が好ましく、より好ましくは80ppm以下である。添加量が120ppmより多いと、得られるポリエステルの熱安定性が低下し、溶融成型時

に分解や著しい着色が起こる場合がある。

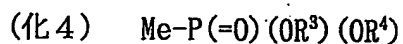
本発明は、アルミニウム化合物とコバルト化合物を、それらのポリエステル中における含有量が上述したような範囲となるように、触媒として用いてポリエステルを製造する方法にも関する。

- 5     本発明のポリエステル中に特定のリン化合物が含有されるようにすると、ポリエステルの熱安定性が改善されることに加えて、上述のような特定量のアルミニウム化合物とコバルト化合物を用いてポリエステルの重合する際に、特定のリン化合物を用いる事で触媒活性を向上させることができるため好ましい。

- 10    特定のリン化合物とは下記一般式(化3)、(化4)で表されるリン化合物から選ばれる少なくとも1種である。



(式(化3)中、 $R^1, R^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50のアルキル基、アリール基を表す。)



- 15    (式(化4)中、 $R^3, R^4$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50のアルキル基、アリール基を表す。)

前記(化3)、(化4)にて表される化合物は、フェニルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニルから選択される1種以上であることが好ましく、フェニルホスホン酸ジメチルの使用が特に好ましい。

- 20    リン化合物は、一般に酸化防止剤としては良く知られていたが、これらのリン化合物を従来の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合を大きく促進させることは知られていない。実際に、ポリエステルの重合の代表的な触媒であるアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物あるいはゲルマニウム化合物を重合触媒としてポリエステルの熔融重合する際に、本発明の特定のリン化合物を添加しても、実質的に有用なレベルまで重合が促進されることは認められない。
- 25

本発明のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001～0.1モル%が好ましく、0.005

～0.05 モル%であることがさらに好ましい。

本発明のリン化合物を併用することにより、ポリエステルへのアルミニウムおよびコバルト化合物としての添加量が少量でも十分な触媒効果が得られる。なおかつ、コバルト化合物を含有するポリエステルが本来有する熱安定性や耐加水分解性の低さが、本発明のリン化合物の併用により向上する。リン化合物の添加量が0.0001 モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、0.1モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があり、その低下の傾向は、アルミニウムの使用量等により変化する。

本発明のポリエステル中にアルカリ金属およびそれらの化合物、ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属または金属化合物が含有されるようにするとポリエステルの熱安定性等の物性が向上するため好ましい。さらに、例えばPETであれば製造時にアルカリ金属およびそれらの化合物、ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属または金属化合物を用いる事でエチレングリコールの2量体であるジエチレングリコール( DEG )の副生を減少させ、DEGのポリエステル中への共重合を抑えることができるのでポリエステルの軟化点低下などの物性低下を解消できるため好ましい。これに加えて、上述のような特定量のアルミニウム化合物とコバルト化合物を用いてポリエステルを重合する際に、アルカリ金属およびそれらの化合物、ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属または金属化合物を加える事で触媒活性を向上させることができるため好ましい。さらに、上記したような特定のリン化合物を併用すると、触媒活性をより大きく向上することができるので好ましい。

本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物としては、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の他に、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba から選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらの金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蓚酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸など

- の不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

- アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量M（モル％）は、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 $1 \times 10^{-6}$ 以上0.1モル％未満であることが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モル％であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.03$ モル％であり、特に好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ モル％である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量Mが0.1モル％以上になると熱安定性の低下、異物の発生や着色の増加が製品加工上問題となる場合が発生する。Mが $1 \times 10^{-6}$ 未満では、添加してもその効果が明確ではない。

- 本発明によるポリエステルの製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

また、本発明のポリエステルの製造は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合で製造してもよい。

本発明のポリエステル製造に用いられる触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階あるいは重縮合反応の開始直前及び反応途中の任意の段階での反応系への添加が例示される。特にアルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

本発明のポリエステルの製造に用いられる触媒等の添加剤の添加方法は、粉末状もしくはニート状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム化合物とコバルト化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、これらの化合物とリン化合物、及び／またはアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。さらにこれら化合物の添加時期は、同時期でも良いし、それぞれ異なる添加時期に添加してもよい。

本発明のポリエステルの製造のためにアルミニウム化合物とコバルト化合物を触媒として用いる場合、該触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重合は、通常チタン化合物や亜鉛化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて該触媒を用いる事もできる。また、該触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルの製造することが可能である。

本発明の方法に従ってポリエステルの製造する際は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物等の他の重合触媒を、これらの成分の添加が前述の様なポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題が生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有利であり、好ましい。

ただし、ポリエステル中のアンチモン化合物の含有量はアンチモン原子として 50ppm 以下の量が好ましい。より好ましくは 30ppm 以下である。アンチモンの含有量が 50ppm より多いと、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。ポリエステル中のチタン化合物の含有量はチタン原子として 10ppm 以下であることが好ましい。より好ましくは 5ppm 以下、さらに好ましくは 2ppm 以下である。チタンの含有量が 10ppm より多くなると得られるレジン熱安定性が著しく低下する。ポリエステル中のゲルマニウム化合物の含有量はゲルマニウム原子として 20ppm 以下であることが好ましい。より好ましくは 10ppm 以下である。ゲルマニウムの含有量が 20ppm より多くなるとコスト的に不利となるため好ましくない。

本発明の方法に従ってポリエステルを製造する際は、アンチモン化合物、チタン化合物およびゲルマニウム化合物を二種もしくは三種組み合わせて使用してもよい。ただしポリマー中のアンチモン原子、チタン原子およびゲルマニウム原子の含有量の合計が 50ppm 以下となることが好ましい。より好ましくは含有量の合計が 40ppm 以下、さらに好ましくは含有量の合計が 30ppm 以下である。ポリエステル中のアンチモン原子、チタン原子およびゲルマニウム原子の含有量の合計が 50ppm を超えると、ポリエステルに黒ずみや異物が発生したり、熱安定性の低下といった問題が生じてくる。

本発明で用いられるアンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物は特に限定はない。具体的には、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。また、チタン化合物としてはテトラ-*n*-ブトキシチタネート、蔞酸チタン等が挙げられ、これらのうちテトラ-*n*-ブトキシチタネートが好ましい。そしてゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

また、本発明の方法に従ってポリエステルを製造する際に、スズ化合物などの他の重合触媒をポリエステルの熱安定性および色調を損なわない範囲で共存させ

ることが可能である。

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

ジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

グリコールとしてはエチレングリコール、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1、4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、6-ヘキサンジオール、1、2-シクロヘキサンジオール、1、3-シクロヘキサンジオール、1、4-シクロヘキサンジオール、1、2-シクロヘキサンジメタノール、1、3-シクロヘキサンジメタノール、1、4-シクロヘキサンジメタノール、1、4-シクロヘキサンジエタノール、1、10-デカメチレングリコール、1、12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4、4'-ジヒドロキシビスフェノール、1、4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1、4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2、5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1、4-ブチレングリコールが好ましい。

20 これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチル-β-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げら



れる。

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエ  
5 ステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性  
誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエス  
テルが好ましい。主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体も  
しくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエ  
テルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナ  
10 フタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して 70 モル%以  
上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含  
有するポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエス  
テルである。主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルと  
は、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して 70 モル%以上含  
15 有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含有す  
るポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエステルで  
ある。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含ん  
でいても良い。

本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体  
20 としては、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、  
1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフ  
タレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1、  
2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレン  
25 グリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,  
4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、  
1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘ  
キサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメ

タノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

- 5 本発明のポリエステルには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体以外の酸成分として蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むことができる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、グリコリド、ラ

クチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。

本発明のポリエステルには、アルキレングリコール以外のグリコール成分として、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される

5 脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノール A、ビスフェノール

10 C、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコールなどを共重合成分として含むことができる。

15 本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。

20 また、本発明のポリエステルには公知のリン化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば(2-カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸、9, 10-ジヒドロ-10-オキサー(2, 3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。

25 これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

本発明のポリエステルの構成成分として、ポリエステルを繊維として使用した場合の染色性改善のために、スルホン酸アルカリ金属塩基を有するポリカルボン

酸を共重合成分とすることは好ましい態様である。

共重合モノマーとして用いる金属スルホネート基含有化合物としては、特に限定されるものではないが、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-リチウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、またはそれらの低級アルキルエステル誘導体などが挙げられる。本発明では特に5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはそのエステル形成性誘導体の使用が好ましい。

金属スルホネート基含有化合物の共重合量はポリエステルを構成する酸性分に対して、0.3~10.0モル%が好ましく、より好ましくは0.80~5.0モル%である。共重合量が少なすぎると塩基性染料可染性に劣り、多すぎると繊維とした場合、製糸性に劣るだけでなく、増粘現象により繊維として十分な強度が得られなくなる。また、金属スルホネート含有化合物を2.0モル%以上共重合すると、得られた改質ポリエステル繊維に常圧可染性を付与することも可能である。また適切な易染化モノマーを選択することで金属スルホネート基含有化合物の使用量を適宜減少させることは可能である。易染化モノマーとしては特に限定はしないが、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールに代表される長鎖グリコール化合物やアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸に代表される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

本発明の方法に従ってポリエステル重合をした後に、このポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

本発明のポリエステル中には、有機系、無機系、および有機金属系のトナー、並びに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを1種もしくは2種以上含有することによって、ポリエステルの黄み等の着色をさらに優れたレベルにまで抑えることができる。また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消し剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されてもよい。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系などの酸化防止

剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、イオウ系、アミン系などの安定剤が使用可能である。

〔実施例〕

- 5 以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステルの固有粘度（IV）は次のようにして測定した。フェノール / 1,1,2,2-テトラクロロエタンの 6 / 4 混合溶媒（重量比）を用いて、温度 30℃で測定した。

- 金属含有量の分析：金属の含有量はポリマーを灰化／酸溶解後、高周波プラズマ発光分析および原子吸光分析により求めた。

熱安定性の評価方法（実施例 1～15 及び比較例 1、2 で使用）：PET1g をガラス試験管に入れ 130℃で 12 時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で 300℃、3 時間熔融状態を維持した後の色目の変化を目視で判断する。色目の変化の指標は下記の記号で表す。

- 15 ◎ : ほとんど着色無し、○ : かすかに着色有り

△ : 少し着色有り、× : 顕著に着色

- 熱安定性の評価方法（実施例 16～22 及び比較例 3、4 で使用）：PET2.5g をガラス試験管に入れ 130℃で 12 時間真空乾燥し、窒素雰囲気下で 290℃、5 時間熔融状態を維持した後、室温で冷却し、処理後の PET を取り出した。次に、
- 20 取り出した PET をヒートプレス機でフィルム状に成形した。得られたフィルムを長さ 8 cm、幅 4 cm の試験片に切り出し、得られたフィルムを長さ方向に引っ張りその切れ易さにより評価した。切れにくいものほど良好として評価した。評価指標は下記の記号で表す。

◎ : 極めて良好、○ : 良好

- 25 △ : やや不良、× : 不良

熱安定性の評価方法（実施例 23～29 及び比較例 5～7 で使用）：PET2.5g をガラス試験管に入れ 130℃で 12 時間真空乾燥し、窒素雰囲気下で 300℃、5 時間熔融状態を維持した後、室温で冷却し、処理後の PET を取り出した。次に、

取り出した PET をヒートプレス機でフィルム状に成形した。得られたフィルムを長さ 8 cm、幅 4 cm の試験片に切り出し、得られたフィルムを長さ方向に引っ張りその切れ易さにより評価した。切れにくいものほど良好として評価した。評価指標は下記の記号で表す。

- 5    ◎        : 極めて良好、○ : 良好

△ : やや不良、× : 不良

色調の評価方法 (実施例 16 ~ 22 及び比較例 3、4 で使用) : 重合で得られたポリエステルレジンチップの着色 (黄色みと黒ずみ) の程度を目視で確認した。色調の指標は下記の記号で表す。

- 10   ◎        : ほとんど着色無し、○ : かすかに着色有り

△     : 少し着色有り、× : 顕著に着色

色調の評価方法 (実施例 23 ~ 29 及び比較例 5 ~ 7 で使用) : 重合で得られたポリエステルレジンチップをヒートプレス機でフィルム状に成形後、ポリエステルの着色 (黄色みと黒ずみ) の程度を目視で確認した。色調の指標は下記の記号で表す。

- 15   ◎        : ほとんど着色無し、○ : かすかに着色有り

△     : 少し着色有り、× : 顕著に着色

耐加水分解性の評価方法 : PET をヒートプレス機でフィルム状に成形し、得られたフィルムを長さ 8 cm、幅 4 cm の試験片に切り出した。得られたフィルムと水 100ml を内径 6cm、高さ 11cm の円筒状の容器に入れて密閉し、140℃の EG バスで 6 時間加熱処理した。そして、取り出したフィルムを 80℃、12 時間で減圧乾燥を行った後、フィルムを長さ方向に引っ張りその切れ易さにより耐加水分解性を評価した。切れにくいものほど良好として評価した。評価指標は下記の記号で表す。

- 25   ◎        : 極めて良好、○ : 良好

△ : やや不良、× : 不良

(実施例 1)

常法により製造したビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート及びオリゴマ

- 一の混合物に対し、触媒として、塩化アルミニウムの 3g/l エチレングリコール溶液を最終的に得られるポリマーに対してアルミニウム原子として 20 ppm 加え、酢酸コバルト四水塩の 10g/l エチレングリコール溶液を最終的に得られるポリマーに対してコバルト原子として 2.5 ppm 加え、次いでフェニルホスホン酸ジメチルの 10g/l エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対して 0.02 mol% 加え、さらに酢酸リチウム二水塩の 5g/l エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸性分に対して 0.02 mol% 加えて、常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 13.3Pa とし、さらに 275℃、13.3Pa で 3 時間重縮合反応を行った。
- 10 得られたポリマーの物性値、ポリマー中の金属含有量および熱安定性の評価結果を表 1 に示す。

(実施例 2～15 および比較例 1, 2)

- 触媒を変更したこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値、ポリマー中の金属含有量および熱安定性の評価結果
- 15 を表 1 に示す。

(実施例 16)

- 常法により製造したビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、触媒として、塩化アルミニウムの 3g/l エチレングリコール溶液を最終的に得られるポリマーに対してアルミニウム原子として 300 ppm 加え、酢酸コバルト四水塩の 10g/l エチレングリコール溶液を最終的に得られるポリマーに対してコバルト原子として 10 ppm 加え、次いでフェニルホスホン酸ジメチルの 10g/l エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対して 0.2 mol% 加えて、常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 13.3Pa とし、さらに 275℃、
- 20 13.3Pa で 3 時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値、ポリマー中の金属含有量、熱安定性および色調の評価結果を表 2 に示す。
- 25

(実施例 17～22 および比較例 3, 4)

触媒を変更したこと以外は実施例 16 と全く同様にしてポリエステルを重合し

た。得られたポリマーの物性値、ポリマー中の金属含有量ならびに熱安定性および色調の評価結果を表2に示す。

(実施例23)

常法により製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、触媒として、塩化アルミニウムの3g/lエチレングリコール溶液を最終的に得られるポリマーに対してアルミニウム原子として40ppm加え、酢酸コバルト四水塩の10g/lエチレングリコール溶液を最終的に得られるポリマーに対してコバルト原子として3ppm加え、次いでフェニルホスホン酸ジメチルの10g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対して0.01mol%加え、さらに酢酸リチウム二水塩の5g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸性分に対して0.025mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Paとしてさらに275℃、13.3Paで3時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値およびポリマー中の金属含有量ならびに熱安定性、色調および耐加水分解性の評価結果を表3に示す。

(実施例24～29および比較例5～7)

触媒を変更したこと以外は実施例23と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値およびポリマー中の金属含有量ならびに熱安定性、色調および耐加水分解性の評価結果を表3に示す。

[産業上の利用可能性]

本発明によれば、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物以外を触媒の主成分として用いて重合したポリエステルの熱安定性に優れたポリエステル、または熱安定性および色調の両方が優れたポリエステル、さらに別の本発明では熱安定性、色調および耐加水分解性に優れたポリエステルが提供される。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。



表1

	触媒	添加量	金属含有量	Al+Co	IV	熱安定性
実施例1	塩化アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 フェニルホスホン酸ジメチル 酢酸リチウム二水塩	20ppm 2.5ppm 0.02mol% 0.02mol%	20ppm 2.3ppm — —	— — — 22.3ppm	— — — 0.67	◎
実施例2	塩基性酢酸アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 テトラ-n-ブトキシタネート フェニルホスホン酸ジメチル	5ppm 5ppm 3ppm 0.005mol%	5ppm 5ppm — —	— — — 10ppm	— — — 0.53	△
実施例3	塩化アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 メチルホスホン酸ジフェニル 酢酸ナトリウム	10ppm 5ppm 0.01mol% 0.04mol%	9ppm 5ppm — —	— — — 14ppm	— — — 0.63	◎
実施例4	水酸化塩化アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 フェニルホスホン酸ジメチル 酢酸マグネシウム四水塩	20ppm 2.5ppm 0.03mol% 0.01mol%	19ppm 2.2ppm — —	— — — 21.2ppm	— — — 0.66	◎
実施例5	水酸化塩化アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 メチルホスホン酸ジフェニル 酢酸リチウム二水塩	5ppm 8ppm 0.01mol% 0.035mol%	5ppm 8ppm — —	— — — 13ppm	— — — 0.59	○
実施例6	アルミニウムアセチルアセトネート 酢酸コバルト四水塩 フェニルホスホン酸ジメチル	20ppm 1ppm 0.03mol%	20ppm 1ppm —	— — 21ppm	— — 0.48	◎
実施例7	塩化アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 フェニルホスホン酸ジメチル 酢酸リチウム二水塩	20ppm 2.5ppm 0.02mol% 0.01mol%	19ppm 2.5ppm — —	— — — 21.5ppm	— — — 0.63	◎
実施例8	アルミニウムアセチルアセトネート 酢酸コバルト四水塩 メチルホスホン酸ジフェニル 酢酸ナトリウム	5ppm 8ppm 0.005mol% 0.05mol%	5ppm 8ppm — —	— — — 13ppm	— — — 0.6	○
実施例9	水酸化塩化アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 メチルホスホン酸ジフェニル 酢酸ナトリウム	30ppm 1ppm 0.05mol% 0.02mol%	29ppm 1ppm — —	— — — 30ppm	— — — 0.65	○
実施例10	水酸化塩化アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 フェニルホスホン酸ジメチル 酢酸マグネシウム四水塩 三酸化ニアンチモン	20ppm 5ppm 0.03mol% 0.02mol% 20ppm	20ppm 5ppm — — 20ppm	— — — — 25ppm	— — — — 0.72	○
実施例11	塩化アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 フェニルホスホン酸ジメチル 酢酸リチウム二水塩 三酸化ニアンチモン	10ppm 5ppm 0.02mol% 0.01mol% 20ppm	9ppm 5ppm — — 20ppm	— — — — 14ppm	— — — — 0.64	◎
実施例12	アルミニウムアセチルアセトネート コバルトアセチルアセトネート メチルホスホン酸ジフェニル 酢酸ナトリウム 二酸化ゲルマニウム	15ppm 8ppm 0.005mol% 0.05mol% 5ppm	15ppm 8ppm — — 2ppm	— — — — 23ppm	— — — — 0.61	○
実施例13	塩化アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 フェニルホスホン酸ジメチル 酢酸マグネシウム四水塩 二酸化ゲルマニウム	20ppm 2.5ppm 0.025mol% 0.01mol% 5ppm	19ppm 2.4ppm — — 2ppm	— — — — 21.4ppm	— — — — 0.68	◎
実施例14	塩基性酢酸アルミニウム 硝酸コバルト メチルホスホン酸ジフェニル 酢酸リチウム二水塩 三酸化ニアンチモン 二酸化ゲルマニウム	5ppm 8ppm 0.01mol% 0.05mol% 20ppm 5ppm	5ppm 8ppm — — 20ppm 2ppm	— — — — — 13ppm	— — — — — 0.64	○
実施例15	塩基性酢酸アルミニウム 酢酸コバルト四水塩 酢酸リチウム二水塩	20ppm 2ppm 0.05mol%	20ppm 2ppm —	— — 22ppm	— — 0.63	○
比較例1	塩化アルミニウム 酢酸コバルト四水塩	30ppm 15ppm	29ppm 15ppm	— 44ppm	— 0.55	×
比較例2	アルミニウムアセチルアセトネート 酢酸コバルト四水塩	50ppm 20ppm	50ppm 20ppm	— 70ppm	— 0.68	×

表2.

	触媒	添加量	金属含有量(ppm)	Co/(Al+Co)	IV	色調	熱安定性
実施例16	塩化アルミニウム	300ppm	298	0.029	0.78	○	△
	酢酸コバルト四水塩	10ppm	9				
	フェニルホスホン酸ジメチル	0.2mol%	—				
実施例17	塩基性酢酸アルミニウム	30ppm	30	0.048	0.65	◎	◎
	酢酸コバルト四水塩	1.5ppm	1.5				
	メチルホスホン酸ジフェニル	0.03mol%	—				
	酢酸リチウム二水塩	0.01mol%	—				
	アルミニウムアセチルアセトネート	20ppm	20				
実施例18	酢酸コバルト四水塩	1ppm	1	0.048	0.65	◎	◎
	フェニルホスホン酸ジメチル	0.05mol%	—				
	酢酸ナトリウム	0.025mol%	—				
実施例19	アルミニウムアセチルアセトネート	30ppm	30	0.013	0.64	○	◎
	酢酸コバルト四水塩	0.5ppm	0.4				
	フェニルホスホン酸ジメチル	0.03mol%	—				
	酢酸マグネシウム四水塩	0.01mol%	—				
	水酸化塩化アルミニウム	10ppm	10				
実施例20	酢酸コバルト四水塩	0.5ppm	0.5	0.048	0.59	◎	◎
	メチルホスホン酸ジフェニル	0.01mol%	—				
	酢酸リチウム二水塩	0.02mol%	—				
	塩化アルミニウム	12ppm	12				
	酢酸コバルト四水塩	0.5ppm	0.5				
実施例21	メチルホスホン酸ジフェニル	0.02mol%	—	0.04	0.6	◎	◎
	酢酸ナトリウム	0.01mol%	—				
	二酸化ゲルマニウム	5ppm	2				
実施例22	塩基性酢酸アルミニウム	20ppm	20	0.048	0.61	◎	○
	酢酸コバルト四水塩	1ppm	1				
	酢酸ナトリウム	0.05mol%	—				
比較例3	塩化アルミニウム	500ppm	498	0.036	0.69	×	×
	酢酸コバルト四水塩	20ppm	19				
比較例4	アルミニウムアセチルアセトネート	50ppm	49	0.29	0.63	×	×
	酢酸コバルト四水塩	20ppm	20				

表3.

	触媒	添加量	金属含有量(ppm)	Al/Co(ppm比)	IV	色調	熱安定性	耐加水分解性
実施例23	塩化アルミニウム	40ppm	39	13	0.72	◎	○	◎
	酢酸コバルト四水塩	3ppm	3					
	フェニルホスホン酸ジメチル	0.01mol%	—					
	酢酸リチウム二水塩	0.025mol%	—					
実施例24	アルミニウムアセチルアセトネート	20ppm	20	10	0.68	◎	◎	◎
	酢酸コバルト四水塩	2ppm	2					
	フェニルホスホン酸ジメチル	0.03mol%	—					
	酢酸ナトリウム	0.02mol%	—					
実施例25	塩基性酢酸アルミニウム	30ppm	30	12	0.65	◎	○	○
	酢酸コバルト四水塩	2.5ppm	2.5					
	酢酸マグネシウム四水塩	0.05mol%	—					
	水酸化塩化アルミニウム	80ppm	80					
実施例26	酢酸コバルト四水塩	4ppm	3	26.7	0.72	○	△	◎
	メチルホスホン酸ジフェニル	0.06mol%	—					
	酢酸マグネシウム四水塩	0.01mol%	—					
	塩基性酢酸アルミニウム	30ppm	30					
実施例27	酢酸コバルト四水塩	3ppm	3	10	0.52	◎	○	◎
	フェニルホスホン酸ジメチル	0.03mol%	—					
	水酸化塩化アルミニウム	10ppm	9					
	酢酸コバルト四水塩	2ppm	2					
実施例28	メチルホスホン酸ジフェニル	0.03mol%	—	4.5	0.61	◎	◎	◎
	酢酸ナトリウム	0.03mol%	—					
	アルミニウムアセチルアセトネート	15ppm	13					
	酢酸コバルト四水塩	2ppm	2					
実施例29	フェニルホスホン酸ジメチル	0.02mol%	—	6.5	0.69	◎	◎	◎
	酢酸マグネシウム四水塩	0.03mol%	—					
	二酸化ゲルマニウム	5ppm	2					
	塩化アルミニウム	100ppm	99					
比較例5	酢酸コバルト四水塩	10ppm	9	11	0.67	×	×	△
比較例6	塩基性酢酸アルミニウム	38ppm	38	0.31	0.68	×	×	×
	酢酸コバルト四水塩	122ppm	122					
比較例7	塩基性酢酸アルミニウム	250ppm	249	49.8	0.6	×	×	○
	酢酸コバルト四水塩	5ppm	5					

## 請求の範囲

1. アルミニウムおよび／またはその化合物とコバルトおよび／またはその化合物を含有し、かつその含有量が下記式(1)、(2)を満足することを特徴とするポリエステル。

$$0.01 \text{ (ppm)} \leq \text{Al} + \text{Co} \leq 50 \text{ (ppm)} \quad (1)$$

$$\text{Co} < 10 \text{ (ppm)} \quad (2)$$

(式(1)、(2)中、AlおよびCoはそれぞれポリエステル中に含まれるアルミニウム原子とコバルト原子の含有量(ppm)を示している。)

2. アルミニウムおよび／またはその化合物とコバルトおよび／またはその化合物を含有し、かつその含有量が下記式(3)、(4)を満足することを特徴とするポリエステル。

$$\text{Al} < 400 \text{ (ppm)} \quad (3)$$

$$\text{Co} / (\text{Al} + \text{Co}) \leq 0.05 \quad (4)$$

(式(3)、(4)中、AlおよびCoはそれぞれポリエステル中に含まれるアルミニウム原子とコバルト原子の含有量(ppm)を示している。)

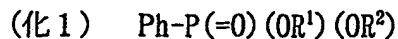
3. アルミニウムおよび／またはその化合物とコバルトおよび／またはその化合物を含有し、かつその含有量が下記式(5)、(6)を満足することを特徴とするポリエステル。

$$\text{Co} \leq 4 \text{ (ppm)} \quad (5)$$

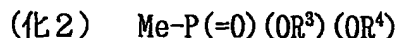
$$0.5 \leq \text{Al} / \text{Co} \leq 45 \quad (6)$$

(式(5)、(6)中、AlおよびCoはそれぞれポリエステル中に含まれるアルミニウム原子とコバルト原子の含有量(ppm)を示している。)

4. 下記一般式(化1)、(化2)で表される化合物の少なくとも1種を含有する請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル。



(式(化1)中、 $R^1, R^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50のアルキル基、アリール基を表す。)



5 (式(化1)中、 $R^3, R^4$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50のアルキル基、アリール基を表す。)

5. アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属および／または  
10 金属化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル。

6. 下記式(7)～(10)を満足する量のアンチモン、チタンおよびゲルマニウムを含有する請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル。

$$\text{Sb} \leq 50 \text{ (ppm)} \quad (7)$$

15  $\text{Ti} \leq 10 \text{ (ppm)} \quad (8)$

$$\text{Ge} \leq 20 \text{ (ppm)} \quad (9)$$

$$\text{Sb} + \text{Ti} + \text{Ge} \leq 50 \text{ (ppm)} \quad (10)$$

(Sb, Ti, Geはそれぞれポリエステル中に含まれるアンチモン原子、チタン原子、ゲルマニウム原子の含有量(ppm)を示している。)

20 7. 請求項1～6のいずれかに記載のポリエステルが含有する当該請求項に記載の物質および量を重合触媒として使用するポリエステルの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08G63/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 909775 A1 (Toray Industries, Inc.), 21 April, 1999 (21.04.99), page 10, line 9 to page 11, line 1 & JP 10-324741 A	1-3, 5-7
A	column 1, lines 2 to 28; column 5, lines 25 to 46 & US 6020454 A	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
03 December, 2001 (03.12.01)Date of mailing of the international search report  
11 December, 2001 (11.12.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G63/82

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 909775 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 21. 4月. 1999 (21. 04. 99)、第10頁第9行-第 11頁第1行& JP 10-324741 A、第1欄第2-28 行、第5欄第25-46行& US 6020454 A	1-3、5- 7
A		4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 12. 01

国際調査報告の発送日

11.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456